



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 27 814 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 F 8/04**  
C 08 F 8/02  
C 08 F 251/00  
C 08 F 220/06  
C 08 J 3/12  
C 08 J 3/24  
C 08 L 1/00  
C 08 L 3/00  
B 01 J 20/26  
A 01 G 7/00

DE 41 27 814 A 1

// (C08F 220/06,220:56) C08F 220/04,236/04,222/02,228/02,212/14,220/58,220/38,230/02,220/42,220/12,220/56,  
218/08,220/34, 220/60,226/02,226/06,C08J 3/24,C08L 23:26,25:04,33:02,33:14

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

07.09.90 JP 238513/90

⑦1 Anmelder:

Sanyo Chemical Industries, Ltd., Kyoto, JP

⑦4 Vertreter:

Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000  
München

⑦2 Erfinder:

Dete, Masashi; Sumiya, Takashi, Kyoto, JP; Tanaka,  
Kenji, Otu, Shiga, JP

⑤4 Wasseraufnehmende Harzzusammensetzung und Verfahren zur Herstellung dieses wasseraufnehmenden Harzes

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung wasseraufnehmender Harze mit verringertem Gehalt an Restmonomer und wasserlöslichen Komponenten, das den Schritt der Zugabe eines reduzierenden Materials und eines Radikalscavangers zu einem wasseraufnehmenden Harz, das durch Polymerisation eines wasserlöslichen Monomers mit Polysaccharid und/oder einem Vernetzungsmittel erhalten wurde, in einer Stufe des Trocknens oder der Pulverisierung nach der Polymerisation umfaßt.

Sie bezieht sich auch auf eine wasseraufnehmende Harzzusammensetzung, die 500 ppm oder weniger an Restmonomer und 7 Gew.-% oder weniger an wasserlöslichen Komponenten enthält.

Die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung ist für verschiedene Zwecke vorteilhaft, z. B. als wasseraufnehmende Tücher, Sanitärmaterialien, bei der Verwendung im Kontakt mit Lebensmitteln, als Mittel zum Zurückhalten von Wasser, als Mittel zum Verfestigen von Schlamm und als Antibeschlagmittel.

DE 41 27 814 A 1

## Beschreibung

Diese Erfindung bezieht sich auf wasseraufnehmende Harzzusammensetzungen und auf ein Verfahren zur Herstellung wasseraufnehmender Harze und insbesondere auf wasseraufnehmende Harzzusammensetzungen und ein Verfahren zur Herstellung wasseraufnehmender Harze, bei denen der Restmonomergehalt und der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten verringert sind.

Als herkömmliche Verfahren zur Verringerung des Restmonomers in wasseraufnehmenden Harzen wurden ein Verfahren, bei dem reduzierende Materialien zugesetzt werden, ein Verfahren, bei dem Peroxide und/oder Azoverbindungen zugesetzt werden, ein Verfahren, das eine UV-Bestrahlung anwendet, usw. vorgeschlagen.

Diese Verfahren bewirken eine Verringerung des Restmonomers, aufgrund der Entstehung von Radikalen finden jedoch eine Additionsreaktion und eine erneute Polymerisationsreaktion und aufgrund des erzeugten Überschusses an Radikalen gleichzeitig solche Nebenreaktionen statt, wie der Bruch der Polymerhauptkette des wasseraufnehmenden Harzes und der Bruch des Vernetzungspunktes.

Dies führt zu Problemen der Verschlechterung der Wasseraufnahmeleistung und der Erhöhung des Gehaltes an wasserlöslichen Komponenten aufgrund der Verringerung des Molekulargewichtes des wasseraufnehmenden Harzes.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung wasseraufnehmender Harze mit verringertem Gehalt an Restmonomer und wasserlöslichen Komponenten zu schaffen.

Weiterhin ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, wasseraufnehmende Harzzusammensetzungen mit verringertem Gehalt an Restmonomer und wasserlöslichen Komponenten zu schaffen.

Durch die vorliegende Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines wasseraufnehmenden Harzes mit verringertem Gehalt an Restmonomer und wasserlöslichen Komponenten geschaffen, das den Schritt der Zugabe eines reduzierenden Materials und eines Radikalabsorberharzes bzw. -scavangers (nachfolgend als Radikalscavanger bezeichnet) zu einem wasseraufnehmenden Harz, das durch Polymerisation eines wasserlöslichen Monomers mit einem Polysaccharid und/oder einem Vernetzungsmittel erhalten wurde, in irgendeiner Stufe der Trocknung oder der Pulverisierung nach der Polymerisation umfaßt.

Durch die vorliegende Erfindung wird ebenfalls eine wasseraufnehmende Harzzusammensetzung mit einem Restmonomergehalt von 500 ppm oder darunter und auch mit einem Gehalt an wasserlöslichen Komponenten von 7 Gew.-% oder weniger geschaffen, die durch Zugabe eines reduzierenden Materials und eines Radikalscavangers zu einer wasseraufnehmenden Harzzusammensetzung, die durch Polymerisation eines wasserlöslichen Monomers und eines Polysaccharids und/oder eines Vernetzungsmittels erhalten wurde, in irgendeiner Stufe des Trocknens oder der Pulverisierung nach der Polymerisation erhalten wird.

In der vorliegenden Erfindung kann das wasserlösliche Monomer Monomere bedeuten, die wasserlöslich sind oder nach der Hydrolyse wasserlöslich werden. Beispiele eines Monomers, das wasserlöslich ist, sind polymerisierbare Monomere, die Säuregruppen enthalten, wie Carbon-, Sulfon- und Phosphorsäuregruppen, und auch Salze dieser Monomere.

Beispiele polymerisierbarer Monomere, die eine Carbonsäuregruppe enthalten, sind ungesättigte Monocarbonsäure- oder Polycarbonsäuren, z. B. (Meth)acrylsäure (wobei (Meth)acrylsäure Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ist, wobei (Meth) nachfolgend in diesem Sinne verwendet wird), Ethacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Zimtsäure usw. und Anhydride dieser Säuren, z. B. Maleinsäureanhydrid usw.

Beispiele polymerisierbarer Monomere, die eine Sulfonsäuregruppe enthalten, sind aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren, z. B. Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure, Styrolsulfonsäure usw.; (Meth)acrylsulfonsäuren, z. B. (Meth)acrylsulfoethyl-, (Meth)acrylsulfopropylsäure usw.; (Meth)acrylamidsulfonsäuren, z. B. 2-Acrylamid-2-methylpropanesulfonsäure usw.

Beispiele polymerisierbarer Monomere, die eine Phosphorsäuregruppe enthalten, sind (Meth)acrylhydroxyalkylphosphorsäuremonoester, z. B. 2-Hydroxyethyl(meth)acryloylphosphat, Phenyl-2-acryloyloxyethylphosphat usw.

Diese Säuregruppen enthaltenden Monomere können jeweils entweder in situ oder in Kombination mit anderen verwendet werden.

Bevorzugt davon sind polymerisierbare Monomere, die eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe enthalten, und polymerisierbare Monomere, die eine Carbonsäuregruppe enthalten, sind besonders bevorzugt.

Die Monomere, die die oben genannten Säuregruppen enthalten, können in Form wasserlöslicher Salze verwendet werden. Beispiele dieser Salze sind Alkalimetallsalze, z. B. Salze von Natrium, Kalium, Lithium usw., Erdalkalimetallsalze, z. B. Salze von Calcium, Magnesium usw., Salze von Ammonium und Amin, z. B. Salze von Alkylaminen, wie Methylamin und Triethylamin, und Salze von Alkanolaminen, wie Triethanolamin und Diethanolamin usw. und Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Salze. Salze von Natrium von Kalium sind bevorzugt.

Wenn ein Monomer, das eine Säuregruppe enthält, verwendet wird, wird auch das Salz dieses Monomers vorzugsweise verwendet. Spezielle Monomere, die durch teilweise Neutralisation dieser Monomere mit der Säuregruppe hergestellt werden, werden vorzugsweise verwendet. Üblicherweise beträgt der Grad der Neutralisation des Monomers mit der Säuregruppe 50 bis 90 Mol.-%, vorzugsweise 60–80 Mol.-% der Säuregruppen des Monomers. Wenn der Neutralisationsgrad unter 50 Mol.-% liegt, weist das erhaltene wässrige Gel-Polymer eine starke Klebrigkeit auf, und die Herstellung des wasseraufnehmenden Harzes ist schwer durchführbar. Wenn der Neutralisationsgrad über 90 Mol.-% liegt, ist der pH-Wert des erhaltenen Polymers hoch, dies führt in Hinblick auf die Sicherheit für die menschliche Haut zu Problemen.

Die Neutralisation kann in jeder Stufe der Herstellung des wasseraufnehmenden Harzes durchgeführt werden, z. B. kann sie in der Stufe des polymerisierbaren Monomers oder in der Stufe des wässrigen Gels als Polymerisationsprodukt durchgeführt werden.

Beispiele eines Monomers, das nach der Hydrolyse wasserlöslich wird, sind (Meth)acrylonitril, Alkylester einer ungesättigten Carbonsäure, (Meth)acrylamid und Vinylacetat.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es möglich, kationische wasserlösliche Monomere zu verwenden, die eine tertiäre Aminogruppe oder eine Gruppe eines quaternären Ammoniumsalzes enthalten.

Beispiele von Monomeren, die eine tertiäre Aminogruppe enthalten, sind Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat, Dialkylaminohydroxyalkyl(meth)acrylat, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamid und Dialkylaminohydroxyalkyl(meth)acrylamid. In den oben genannten Verbindungen ist "Alkyl" geeigneterweise eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 6. 5

Beispiele der Monomere, die eine Gruppe eines quaternären Ammoniumsalzes enthalten, sind Reaktionsprodukte der oben genannten Monomere, die eine tertiäre Aminogruppe enthalten, mit Alkylhalogenid oder Dialkylsulfat, N-Alkylvinylpyridiniumhalogenid und Trialkylallylammoniumhalogenid. In den oben genannten Verbindungen ist "Alkyl" geeigneterweise eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 6. 10

In der vorliegenden Erfindung können Stärke und Zellulose als Polysaccharid verwendet werden. Beispiele der Stärke sind neutrale Stärken, wie Stärke der Süßkartoffel, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke und Reisstärke und behandelte Stärken, wie oxidierte Stärke, Dialdehydstärke, mit Alkylether behandelte Stärke (alkyletherated starch), mit Allylether behandelte Stärke, oxyalkylierte Stärke und mit Aminoethylether behandelte Stärke. 15

Beispiele der Zellulose sind natürliche Zellulosen, die aus Holz, Blättern, Pflanzenstielen, Bast, Saatgut erhalten werden können, und behandelte Zellulosen, z. B. mit Alkylether behandelte Zellulose, mit Estern organischer Säuren behandelte Zellulose, oxidierte Zellulose und mit Hydroxyalkylether behandelte Zellulose. 20

Die Menge des Polysaccharids im wasserlöslichen Monomer beträgt üblicherweise 0 bis 30, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%. Wenn die Menge 30 Gew.-% übersteigt, wird die Aufnahmeleistung der erhaltenen wasseraufnehmenden Harze verringert.

Bei der vorliegenden Erfindung können als Vernetzungsmittel verwendet werden: (1) Verbindungen, die mindestens zwei polymerisierbare Doppelbindungen enthalten, oder (2) Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung und zumindest eine funktionelle Gruppe enthalten, die mit dem Monomer reagieren kann. 25

Beispiele der Verbindungen (1) sind folgende:

#### (1) Bis(meth)acrylamide 30

N,N'-Alkylbis(meth)acrylamide mit einer Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 6, z. B. N,N'-Methylenbisacrylamid, usw.

#### (2) Diester oder Polyester von Polyolen mit ungesättigter Monocarbon- oder Polycarbonsäure 35

Di- oder Tri(meth)acrylsäureester von Polyolen, z. B. Ethylenglycol, Trimethylolpropan, Glycerin, Polyoxyethylenglycol, Polyoxypropylenglycol usw., ungesättigte Polyester, die durch Reaktion der oben genannten Polyole mit einer ungesättigten Säure, wie Maleinsäure erhalten werden können, und Di(meth)acryl- oder Tri(meth)acrylsäureester, die z. B. durch Reaktion von Polyepoxiden mit (Meth)acrylsäure erhalten werden können. 40

#### (3) Carbamylester

Carbamylester, die durch Reaktion von Polyisocyanaten, z. B. Tolylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und NCO-Gruppen enthaltenden Vorpolymeren (die z. B. durch Reaktion der oben genannten Polyisocyanate und Verbindungen, die aktive Wasserstoffatome enthalten, erhältlich sind) mit Hydroxyethyl(meth)acrylat erhalten werden können. 45

#### (4) Divinyl- oder Polyvinylverbindungen 50

Divinylbenzol, Divinytoluol, Divinylxylol, Divinylether, Divinylketon, Trivinylbenzol usw.

#### (5) Di(meth)allylether oder Poly(meth)allylether von Polyolen 55

Di(meth)allylether oder Poly(meth)allylether von Polyolen, z. B. Alkylenglycol, Glycerin, Polyalkylenglycol, Polyalkylenpolyol, Kohlenwasserstoffe usw., wie Polyethylenglycoldiallylether, allylierte Stärke und allylierte Zellulose.

#### (6) Diallylester oder Polyallylester of Polycarbonsäuren 60

Diallylphthalat, Diallyladipat usw.

#### (7) Ester ungesättigter Monocarbon- oder Polycarbonsäure und Mono(meth)allylether von Polyolen 65

(Meth)acrylsäureester von Polyethylenglycolmonoallylethern usw.

## (8) Allyloxyalkane

Tetraallyloxyethan usw.

Beispiele der Verbindungen (2) sind ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die Gruppen enthalten, die mit (Meth)acrylsäure und/oder anderen copolymerisierbaren Monomeren reagieren, und zwar Gruppen, wie z. B. Hydroxyl-, Epoxygruppen und kationische Gruppen, die mit Gruppen wie Carbon- und Carbonsäureanhydridgruppen reagieren können.

Spezifische Beispiele sind ungesättigte Verbindungen, die nichtionische Gruppen enthalten, wie die, die eine Hydroxygruppe enthalten, z. B. N-Methylol(meth)acrylamid usw., und die, die eine Epoxygruppe enthalten, z. B. Glycidyl(meth)acrylat usw., und ungesättigte Verbindungen, die kationische Gruppen enthalten, wie die, die eine Gruppe eines quaternären Ammoniumsalzes enthalten, z. B. N,N,N-Trimethyl-N-(meth)acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, N,N,N-Trimethyl-N-(meth)acryloyloxyethylammoniumchlorid usw., und die, die eine tertiäre Aminogruppe enthalten, z. B. Dimethylaminoethyl(meth)acrylat und Diethylaminoethyl(meth)acrylat.

Es ist möglich, zwei oder mehr der vorher genannten Beispiele (1) und (2) des Vernetzungsmittels in Kombination zu verwenden.

Von diesen Vernetzungsmitteln sind die Verbindungen (1) bevorzugt. Noch bevorzugter sind Bis(meth)acrylamid, Diester oder Polyester von Polyolen mit ungesättigten Monocarbonsäuren und Allyloxyalkan. Besonders bevorzugt sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Ethylenglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Tetraallyloxyethan.

Die verwendete Menge des Vernetzungsmittels beträgt üblicherweise 0,0001 bis 10%, vorzugsweise 0,001 bis 5%, noch bevorzugter 0,01 bis 2% des Gesamtgewichtes des wasserlöslichen Monomers und des Vernetzungsmittels. Wenn die Menge des Vernetzungsmittels unter 0,0001% liegt, weisen die erhaltenen Harze eine geringe Gelfestigkeit auf und werden solartig, wenn sie Wasser absorbieren. Wenn die Menge 10% übersteigt, ist die Gelfestigkeit demgegenüber sehr hoch und folglich wird die Aufnahmeleistung verschlechtert.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es möglich, andere polymerisierbare Monomere zusammen mit säuregruppenhaltigen Monomeren oder Salzen davon zu verwenden, falls dies erforderlich ist. Es ist z. B. möglich, Alkylester oder Hydroxyalkylester mit einer Alkylgruppe mit Kohlenstoffzahlen von 1 bis 10 von ungesättigten Carbonsäuren zu verwenden, z. B. Monocarbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure, Polycarbonsäuren, wie Maleinsäure und Fumarsäure usw., aromatische Vinylkohlenwasserstoffe, z. B. Styrole usw., aliphatische Vinylkohlenwasserstoffe, z. B. Ethylen, Propylen, Buten usw., ungesättigte Nitrile, z. B. Acrylonitril und (Meth)acrylamid.

Die Menge der oben genannten anderen polymerisierbaren Monomere, die bei Bedarf verwendet werden können, beträgt üblicherweise nicht mehr als 30%, vorzugsweise nicht mehr als 10%, auf das Gesamtgewicht des wasserlöslichen Monomers und des Vernetzungsmittels bezogen.

Das Polymerisationsverfahren basiert bei dieser Erfindung auf allgemein bekannten Verfahren. Zum Beispiel kann es auf einem Polymerisationsverfahren in wässriger Lösung, wobei Radikalpolymerisations-Initiatoren verwendet werden, einem Suspensionspolymerisationsverfahren und einem Umkehrphasen-Suspensionspolymerisationsverfahren basieren. Es ist auch ein Polymerisationsverfahren durch Bestrahlung mit Strahlen, Elektronenstrahlen oder UV-Strahlen anwendbar.

Beispiele der Radikalpolymerisations-Initiatoren beim oben genannten Verfahren sind Azoverbindungen, z. B. Azobisisobutyronitril, Azobiscyanovaleriansäure, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)hydrochlorid; anorganische Peroxide, z. B. Wasserstoffperoxid, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat usw.; organische Peroxide, z. B. Benzoylperoxid, Di-t-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Succinsäureperoxid, Di(2-ethoxyethyl)peroxydicarbonat usw.; Redox-Katalysatoren, die eine oder mehrere Kombinationen von Reduktionsmitteln, z. B. Sulfite oder Bisulfite von Alkalimetallen, Ammoniumsulfid, Ammoniumbisulfid, Ascorbinsäure usw., und Oxidationsmitteln umfassen, z. B. Persulfate von Alkalimetallen, Ammoniumpersulfat und Peroxide.

Es ist ebenfalls möglich, Redox-Katalysatoren zu verwenden, die Kombinationen von Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure, Natriumpersulfat und Natriumbisulfid usw. umfassen.

Die verwendete Menge dieser Initiatoren kann wie üblich sein, d. h. üblich sind 0,0001 bis 5%, vorzugsweise 0,0005 bis 1%, auf das Gesamtgewicht von polymerisierbarem Monomer und Vernetzungsmittel bezogen.

Andere Bedingungen der Polymerisation, wie die Polymerisationskonzentration, die Temperatur der Polymerisationsinitiation, die Polymerisationszeit und die Ausreifungstemperatur können wie im Stand der Technik sein.

Ein polymerisiertes Hydrogel, das in der oben genannten Weise erhältlich ist, enthält üblicherweise 1000 bis 10 000 ppm des unreaktierten Restmonomers, es ist jedoch auch möglich, wasseraufnehmende Harze mit verringertem Restmonomergehalt und einem geringeren Gehalt an wasserlöslichen Komponenten zu erhalten, indem den wasseraufnehmenden Harzen reduzierende Materialien und Radikalscavanger in irgendeiner Stufe der Trocknung oder der Pulverisierung nach der Polymerisation zugegeben werden.

Beispiele dieses reduzierenden Materials sind anorganische Salze, z. B. Sulfite wie Ammoniumsulfid, Bisulfite wie Ammoniumbisulfid und Natriumbisulfid, Eisen(II)-salze wie Eisen(II)-chlorid und Eisen(II)-sulfat usw., Kupfer(I)-salze wie Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(I)-sulfat usw., Ascorbinsäure, Amine, z. B. Ammoniak, Monoethanolamin usw., reduzierender Zucker, z. B. Glucose usw. und Kombinationen von zwei oder mehreren dieser reduzierenden Materialien. Von diesen reduzierenden Materialien sind Bisulfite, Sulfite und Ascorbinsäure bevorzugt.

Die verwendete Menge der reduzierenden Materialien beträgt gewöhnlich 0,001 bis 5%, vorzugsweise 0,01 bis 3%, auf das Gesamtgewicht des polymerisierbaren Monomers und des Vernetzungsmittels bezogen. Wenn die Menge kleiner als 0,001% ist, wird die Wirkung zur Verringerung des Restmonomers gering. Wenn die Menge mehr als 5% beträgt, ist es erforderlich, große Mengen der Radikalscavanger zuzugeben, was später beschrieben wird. Selbst wenn dieser Radikalscavanger in einer großen Menge zugegeben wird, ist es unmöglich, den Bruch

der Hauptkette des Polymers oder der Vernetzung vollkommen zu unterdrücken. Folglich wird die Wasseraufnahmefähigkeit des wasseraufnehmenden Harzes verringert.

Der bei der vorliegenden Erfindung verwendete Radikalscavenger kann jede allgemein bekannte Verbindung sein, die ein Hemmvermögen für die Radikalkettenübertragung aufweist.

Beispiele dieser Radikalscavenger sind Chinone, wie Hydrochinon, Methylhydrochinon, Hydrochinonmethylether, Benzochinon, Phenanthrachinon; mehrwertige Phenole, wie Catechin, Pyrogallol und Resorcin; Carbonsäurederivate dieser mehrwertigen Phenole, wie Gallussäure; Kondensate dieser Carbonsäurederivate, Flavonoidderivate; Aminverbindungen, wie Diphenylpicrylhydrazyl, p-Phenylendiamin und Thioharnstoff; Hydroazobenzol, Nitroso- $\beta$ -naphthol, m-Dinitrobenzol, o-Dinitrocresol, 2,4-Dinitrophenol und 2,4-Dinitrotoluol.

Von diesen Radikalscavengern sind Chinone, mehrwertige Phenole, Carbonsäurederivate davon und Aminverbindungen bevorzugt. Chinone sind besonders bevorzugt.

Die verwendete Menge des Radikalscavengers beträgt üblicherweise 0,001 bis 5%, vorzugsweise 0,01 bis 3%, auf das Gesamtgewicht des polymerisierbaren Monomers und des Vernetzungsmittels bezogen. Wenn diese Menge unter 0,001% liegt, sind die unterdrückenden Wirkungen für den Bruch der Hauptketten oder den Bruch der Vernetzungen des wasseraufnehmenden Harzes unzureichend, dies führt zur Verringerung der Wasseraufnahmefähigkeit und zur Erhöhung des Gehaltes an wasserlöslichen Komponenten. Wenn diese Menge mehr als 5% beträgt, stört der Radikalscavenger die Reaktion zur Verringerung des Restmonomers, die Gegenstand dieser Erfindung ist.

Das auf das Gewicht bezogene Verhältnis des reduzierenden Materials zum Radikalscavenger beträgt üblicherweise 1 : 0,01 bis 3, vorzugsweise 1 : 0,1 bis 1. Wenn die Menge des Radikalscavengers weniger als 0,01 für eine Einheit des reduzierenden Materials ist, ist aufgrund der Zugabe des reduzierenden Materials die unterdrückende Wirkung auf den Bruch der Hauptkette und/oder der Vernetzung des wasseraufnehmenden Harzes gering. Wenn das Verhältnis des Radikalscavengers 3 übersteigt, wird die Wirkung der Verringerung des Restmonomers beeinträchtigt.

Bei der vorliegenden Erfindung kann die Zugabe des reduzierenden Materials und des Radikalscavengers zum wasseraufnehmenden Harz in jeder Stufe nach der Polymerisation durchgeführt werden. Wenn der Radikalscavenger vor oder während der Polymerisation zugegeben wird, stört er die Polymerisation.

Beispiele der Stufe für die Zugabe nach der Polymerisation sind vor dem Trocknen und während des Trocknens nach der Polymerisation, vor der Pulverisierung nach dem Trocknen, während der Pulverisierung und vor der Vervollständigung des Produktes nach der Pulverisierung. Von diesen Stufen sind die vor dem Trocknen nach der Polymerisation und vor der Vervollständigung des Produktes nach der Pulverisierung bevorzugt.

Bei der vorliegenden Erfindung können das reduzierende Material und der Radikalscavenger in Form eines Pulvers oder als Originalflüssigkeit zugegeben werden. Um jedoch eine gleichmäßige Zugabe zu erreichen, wird er gewöhnlich in Form einer wässrigen Lösung oder einer wässrigen Dispersion zugesetzt. Das reduzierende Material und der Radikalscavenger können entweder getrennt oder gleichzeitig zugegeben werden. Außerdem ist es möglich, eine gemischte Lösung zuzugeben, die das reduzierende Material und den Radikalscavenger enthält.

Wenn die Zugabe in der Stufe vor dem Trocknen nach der Polymerisation vorgenommen wird, kann jedes Verfahren angewendet werden, solange eine gleichmäßige Zugabe erreicht wird. Beispiele eines solchen Verfahrens sind ein Verfahren, bei dem das Hydrogel in eine wässrige Lösung oder Dispersion getaucht wird, ein Verfahren, bei dem die Lösung oder Dispersion über das Hydrogel gesprüht wird, und ein Verfahren, bei dem das Hydrogel durch Rühren mit der Lösung oder Dispersion vermischt wird.

Um eine gleichmäßige Zugabe zum Hydrogel zu erreichen, ist es bevorzugt, das Hydrogel vor der Zugabe unter Verwendung eines Brechwerks zu pulverisieren.

Die Partikelgröße des pulverisierten Gels beträgt üblicherweise 50 mm oder weniger, vorzugsweise 20 mm oder weniger. Wenn die Partikelgröße über 50 mm liegt, wandert die zugegebene wässrige Lösung nur unzureichend in das Gel. Folglich kann die beabsichtigte Reduzierung des Restmonomergehalts unzureichend sein oder das Eindringen der wässrigen Lösung erfordert einen zu großen Zeitraum.

Als Verfahren der Zugabe zu einem perlenartigen Hydrogel, das durch Umkehrphasen-Suspensionspolymerisation erhalten werden kann, können ein Verfahren, bei dem eine wässrige Lösung des reduzierenden Materials und des Radikalscavengers der Suspension unter Rühren in einer Stufe vor der Entfernung des Lösungsmittels nach der Polymerisation zugegeben wird, und ein Verfahren, bei dem diese Lösung in einer Stufe nach der Entfernung des Lösungsmittels dem Hydrogel durch Aufsprühen zugesetzt wird, angewendet werden.

Als Verfahren der Zugabe zu einem partikelförmigen Polymer in Stufen vor und während der Pulverisierung nach dem Trocknen und in einer Stufe vor der Vervollständigung des Produktes nach der Pulverisierung können verschiedene Verfahren verwendet werden. Beispiele eines solchen Verfahrens sind die, die einen "Nauta"-Mischer, einen Bandmischer, einen Schaufelmischer, einen Knetter, einen Luftmischer, einen konischen Mischer usw. verwenden. In diesem Fall ist es geeignet, die wässrige Lösung oder die wässrige Dispersion des reduzierenden Materials und des Radikalscavengers unter Rühren auf das partikelförmige Polymer zu sprühen oder zu tropfen. Dieses Verfahren ist jedoch nicht begrenzt, solange eine gleichmäßige Zugabe erreicht wird.

Bei der vorliegenden Erfindung ist der Wassergehalt des wasseraufnehmenden Harzes von Bedeutung, wenn das reduzierende Material und der Radikalscavenger zugegeben werden, um den Restmonomergehalt zu verringern.

Der Wassergehalt des wasseraufnehmenden Harzes beträgt üblicherweise 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%. Wenn der Wassergehalt unter 5% liegt, dringt die zugegebene wässrige Lösung des reduzierenden Materials und des Radikalscavengers nicht ausreichend in das Hydrogel-Polymer. Wenn der Wassergehalt über 95% liegt, erfordert das anschließende Trocknen einen langen Zeitraum.

Als Verfahren zur Regelung des Wassergehaltes des Hydrogel-Polymers können ein Verfahren, bei dem der

Wassergehalt entsprechend der Konzentration der Polymerisation oder deren Bedingungen geregelt wird, ein Verfahren, bei dem der Wassergehalt durch Trocknen eingestellt wird oder ein Verfahren, bei dem dem getrockneten Polymer Wasser zugegeben wird, angewendet werden.

Wenn die wässrige Lösung oder die wässrige Dispersion des reduzierenden Materials und des Radikalscavengers zugegeben wird, wird das resultierende System bei Bedarf durch Erwärmen getrocknet. Die Erwärmungstemperatur zum Trocknen beträgt üblicherweise 100 bis 230°C, vorzugsweise 120 bis 190°C. Wenn das Trocknen jedoch bei Bedingungen mit reduziertem Druck durchgeführt wird, kann die Trocknungstemperatur 100°C oder weniger betragen. Das Trocknen durch Erwärmen kann nach einem allgemein bekannten Verfahren durchgeführt werden. Beispiele sind ein Verfahren, bei dem schubweise oder kontinuierlich auf einer perforierten Platte, einem Metallnetz, einer Platte, einem Band usw. mit Heißluft getrocknet wird, ein Verfahren, bei dem in einem Drehofen, in einem Fluidtrocknungssofen usw. mit Heißluft getrocknet wird, ein Verfahren, bei dem durch Erwärmung getrocknet wird, wobei ein Kontakt mit Oberflächen von heißen Platten oder heißen Walzen erfolgt, und ein Verfahren, bei dem durch Erwärmen bei reduziertem Druck getrocknet wird.

Bei der vorliegenden Erfindung können die Oberflächen der erhaltenen wasseraufnehmenden Harzpartikel auf übliche Weise vernetzt sein, indem ein Vernetzungsmittel, wie Polyglycidyletherverbindungen oder mehrwertige Metallverbindungen, verwendet wird.

Der Restmonomergehalt und der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten dieser in der oben genannten Weise erhaltenen wasseraufnehmenden Harzzusammensetzung betragen üblicherweise 500 ppm oder weniger bzw. 7% oder weniger. Durch Auswahl der geeigneten Bedingungen ist es möglich, einen Restmonomergehalt von 300 ppm oder weniger und einen Gehalt an wasserlöslichen Komponenten von 5% oder weniger zu erhalten.

Beispiele der Erfindung und Vergleichsbeispiele werden nachfolgend aufgeführt.

Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme, die in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen aufgezeigt sind, wurden durch die folgenden Verfahren erhalten:

#### Restmonomergehalt

##### (Herstellung der Probelösung)

1 g des wasseraufnehmenden Harzes wurde in ein 300 ml Becherglas gegeben, danach wurden 249 g einer 0,9 Gew.-%-igen NaCl-Lösung zugegeben und anschließend wurde das System mit einem Magnetrührer drei Stunden lang gerührt. Dieses resultierende wasseraufnehmende Gel wurde mit Filterpapier filtriert, und das resultierende Filtrat wurde als Probelösung verwendet.

##### Messung

Diese Probelösung wurde in ein Gerät zur Flüssigchromatographie eingespritzt und der Maximalbereich bzw. Peakbereich (nachfolgend als Maximalbereich bezeichnet) des Restmonomers wurde bestimmt. Separat dazu wurde eine Eichkurve (und zwar das Verhältnis zwischen dem Monomergehalt und dem Maximalbereich) aus einer Monomerlösung mit allgemein bekannter Konzentration erarbeitet. Der Restmonomergehalt wurde aus dieser Eichkurve bestimmt.

##### Gehalt an wasserlöslichen Komponenten

Der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten nach einer dreistündigen Extraktion wurde nach dem Bestimmungsverfahren gemessen, das in US-Patent Nr. 46 54 039 in Spalte 21, Zeile 5 bis Spalte 23, Zeile 50 als "Extractable Polymer Content Determination" beschrieben ist.

##### Wasseraufnahme

1,00 g der Probe wurden genau abgemessen und in einen Nylonteebeutel mit 250 mesh gegeben. Der Teebeutel wurde eine Stunde lang in eine physiologische Salzlösung getaucht und anschließend einer 15 Minuten langen Wasserentfernung unterzogen. Danach wurde das Gewicht (a) in g gemessen. Eine ähnliche Messung wurde mit einem Teebeutel, der keine Probe enthielt, durchgeführt und das Gewicht (b) in g gemessen. Die Aufnahme wurde durch die folgende Gleichung bestimmt:  

$$\text{Wasseraufnahme (g/g)} = (a) - (b) - 1.$$

##### Beispiel 1

1) 80 g Natriumacrylat, 20 g Acrylsäure, 0,1 g N,N'-Methylenbisacrylamid und 400 g Wasser wurden in einen 1 l Abscheidkolben aus rostfreiem Stahl gegeben und die Temperatur des eingefüllten Inhalts wurde durch äußere Erwärmung bei 40°C gehalten, wobei gerührt wurde.

Danach wurde das System einem Stickstoffaustausch unterzogen und 0,1 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)hydrochlorid wurden zugegeben und vermischt, um die Polymerisation einzuleiten. Die Polymerisation wurde in etwa einer Stunde beendet, es wurde ein wässriges Gelpolymer erhalten. Dieses wässrige Gelpolymer wurde aus dem Kolben genommen und danach mit einem Trommeltrockner getrocknet, der so erwärmt wurde, daß die Oberflächentemperatur 150°C betrug.

Das so erhaltene getrocknete Polymer wurde danach pulverisiert, wobei ein Saftmischer verwendet wurde,

um das pulverisierte Polymer mit einer Partikelgröße von weniger als 0,833 mm (20 mesh) zu erhalten.

2) 100 g dieses pulverisierten Polymers wurden in einen kleinen konischen Mischer gegeben, und es wurden nacheinander eine wässrige Lösung, die vorher durch Auflösen von 0,5 g Natriumbisulfit in 5 g Wasser hergestellt worden war, und eine wässrige Lösung, die ebenfalls vorher durch Auflösen von 0,3 g Hydrochinon in 5 g Wasser hergestellt worden war, zugegeben, gefolgt von 5 Minuten langem Mischen. Das so erhaltene Hydrogel-Polymer wurde bei reduziertem Druck getrocknet, um die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung zu erhalten. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme dieses Harzes wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiel 2

Eine gemischte wässrige Lösung, die vorher durch Auflösen von 0,5 g Natriumbisulfit und 0,3 g Hydrochinon in 10 g Wasser hergestellt worden war, wurde zu 100 g des pulverisierten Polymers gegeben, das in (1) in Beispiel 1 erhalten worden war, gefolgt von 5 Minuten langem Mischen. Das so erhaltene Hydrogel-Polymer wurde bei reduziertem Druck getrocknet, um das erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harz zu erhalten. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme dieses Harzes wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiele 3 bis 7

Erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzungen wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhalten, ausgenommen sind die Arten und Mengen des reduzierenden Materials und des Radikalscavangers, die den Hydrogel-Polymeren zugegeben wurden, sie sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme jedes dieser wasseraufnehmenden Harze wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiel 8

1) Eine polymerisierbare Monomerlösung wurde durch Vermischen von 196 g Acrylsäure, 0,05 g N,N'-Methylenbisacrylamid und 236 g entionisiertes Wasser hergestellt. Danach wurden 74 Mol-% Acrylsäure in der so erhaltenen gemischten Lösung neutralisiert, indem dieser gemischten Lösung schrittweise eine wässrige Lösung zugegeben wurde, die 48 Gew.-% Natriumhydroxid enthielt, wobei die Temperatur dieser Lösung bei 50°C oder darunter gehalten wurde. Danach wurde die Konzentration des gelösten Sauerstoffs dieser Lösung auf 1 ppm oder weniger verringert, indem Stickstoffgas eingeführt wurde, und danach wurden 0,05 g "V-50" zugegeben (dies ist ein Polymerisationsinitiator vom Azo-Typ, hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), und es wurde eine Minute lang gemischt. Die resultierende Lösung wurde in eine rostfreie Stahlschale (300 mm × 200 mm × 100 mm) gegossen, die mit Stickstoffgas gefüllt war und mit einem Polyethylenfilm abgedichtet wurde. Diese rostfreie Stahlschale wurde dann für die Dauer der Polymerisation von etwa einer Stunde in ein heißes Bad mit etwa 50°C getaucht, um das Hydrogel-Polymer zu erhalten.

2) Über die Oberfläche von 600 g des erhaltenen Hydrogel-Polymers wurden gleichmäßig eine wässrige Lösung, die vorher durch Auflösen von 1,2 g Ascorbinsäure in 12 g Wasser hergestellt worden war, und eine wässrige Lösung gesprüht, die ebenfalls vorher durch Auflösen von 0,72 g Hydrochinonmethylether in 72 g Wasser hergestellt worden war.

Das resultierende Gel wurde danach mit einem Gel-Brechwerk zerkleinert (von Horai Tekkosho hergestellt) und danach getrocknet, wobei ein Heißlufttrockner mit 130°C verwendet wurde.

Das so erhaltene getrocknete Polymer wurde danach mit einem Saftmischer zu einer Partikelgröße von weniger als 0,833 mm (20 mesh) pulverisiert, um die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung zu erhalten. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme dieses Harzes sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiel 9

Das in (1) in Beispiel 8 erhaltene Hydrogel-Polymer wurde mit einem Gel-Brechwerk zu einer Partikelgröße von etwa 5 mm zerkleinert. Danach wurden auf 100 g dieses zerkleinerten Gels gleichmäßig eine wässrige Lösung, die vorher durch Auflösen von 0,2 g Ascorbinsäure in 2 g Wasser hergestellt worden war, und ebenfalls eine wässrige Lösung gesprüht, die vorher durch Auflösen von 0,12 g Hydrochinonmethylether in 12 g Wasser hergestellt worden war.

Das resultierende Gel wurde danach getrocknet und pulverisiert, um die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung zu erhalten. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme dieses Harzes sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiel 10

397 g Acrylsäure, bei der 74 Mol-% mit Natriumhydroxid neutralisiert waren, wurden mit 0,05 N,N'-Methylenbisacrylamid, 0,05 g "V-50" und 600 g entionisiertem Wasser vermischt. Danach wurde in der resultierenden Lösung die Konzentration an gelöstem Sauerstoff auf 1 ppm oder weniger verringert, und danach wurde die Lösung für eine einstündige Polymerisation in einen Doppelarm-Knetter (100 mm × 150 mm × 150 mm) gegossen, wobei durch die Ummantelung heißes Wasser mit 50°C geleitet wurde.

Das resultierende Hydrogel-Polymer, das durch Rühren zu einer Partikelgröße von etwa 5 bis 20 mm zerkleinert worden war, wurde mit einer wässrigen Lösung, die durch Auflösen von 2,0 g Natriumbisulfit in 20 g Wasser erhalten worden war, und einer wässrigen Lösung vermischt, die durch Auflösen von 1,2 g Hydrochinon in 20 g Wasser erhalten worden war. Danach wurde das Hydrogel aus dem Knetter entnommen.

5 Das resultierende Gel wurde bei 130°C mit Heißluft getrocknet und danach pulverisiert, um die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung zu erhalten. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme dieses Harzes sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiel 11

10

1) Eine polymerisierbare Monomerlösung wurde durch Vermischen von 32,7 g Acrylsäure, 0,01 g N,N'-Methylenbisacrylamid und 39,3 g entionisiertem Wasser in einem 200 ml Kolben hergestellt. Danach wurden 74 Mol-% der Acrylsäure in dieser gemischten Lösung neutralisiert, indem schrittweise 28,0 g einer wässrigen Lösung zugetropft wurden, die 48 Gew.-% Natriumhydroxid enthielt, wobei die gemischte Lösung gekühlt wurde.

15

Danach wurden 0,1 g Kaliumpersulfat zugegeben und bei Raumtemperatur aufgelöst und die Konzentration an gelöstem Sauerstoff in der Lösung wurde durch Einführung von Stickstoffgas auf 1 ppm oder weniger verringert.

400 g n-Hexan wurden in einen 1 l Kolben gegeben, der mit einem Rückflußkondensator ausgestattet war.

20

Danach wurden 5 g Sorbitanmonostearat bei Raumtemperatur aufgelöst und der gelöste Sauerstoff im Kolben wurde durch Einführung von Stickstoffgas ausgespült. Danach wurde die oben genannte polymerisierbare Monomerlösung, die Kaliumpersulfat enthielt, eingetropf, wobei die Temperatur mit einem heißen Bad bei etwa 60°C gehalten und Stickstoffgas in geringen Mengen eingeführt wurde, damit wurde etwa 2 Stunden lang eine Polymerisation durchgeführt, um ein perlenartiges Hydrogel-Polymer zu erhalten.

25

2) Eine wässrige Lösung, die vorher durch Auflösen von 0,2 g Natriumbisulfit und 0,12 g Hydrochinonmethylether in 20 g Wasser hergestellt worden war, wurde in den Kolben getropft und 20 Minuten lang vermischt.

Anschließend wurde das n-Hexan bei reduziertem Druck entfernt, gefolgt vom Trocknen mit Heißluft bei 130°C, um die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung zu erhalten. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme dieses Harzes wurden gemessen, und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

30

#### Beispiel 12

35

Das in (1) in Beispiel 11 erhaltene perlenartige Gel-Polymer wurde nach der Entfernung von n-Hexan entnommen. Danach wurden eine wässrige Lösung, die durch Auflösen von 0,1 g Natriumbisulfit in 5 g Wasser hergestellt worden war, und eine wässrige Lösung, die durch Auflösen von 0,06 g Hydrochinonmethylether in 6 g Wasser hergestellt worden war, gleichmäßig über 50 g des herausgenommenen perlenartigen Gels gesprüht, gefolgt vom Trocknen mit Heißluft bei 130°C, um die erfindungsgemäße wasseraufnehmende Harzzusammensetzung zu erhalten. Der Restmonomergehalt, der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten und die Wasseraufnahme des resultierenden Harzes wurden gemessen, und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

40

#### Vergleichsbeispiel 1

45

Die Ergebnisse von Messungen, die in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, außer daß weder Natriumbisulfit noch Hydrochinon zugemischt wurden, sind in Tabelle 1 gezeigt.

50

#### Vergleichsbeispiel 2

55

Die Ergebnisse von Messungen, die in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, außer daß Natriumbisulfit allein zugemischt wurde, sind in Tabelle 1 gezeigt.

60

#### Vergleichsbeispiel 3

65

Die Ergebnisse von Messungen, die in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt wurden, außer daß weder Ascorbinsäure noch Hydrochinonmethylether zugemischt wurden, sind in Tabelle 1 gezeigt.

70

#### Vergleichsbeispiel 4

75

Die Ergebnisse von Messungen, die in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt wurden, außer daß Ascorbinsäure allein zugemischt wurde, sind in Tabelle 1 gezeigt.

80

#### Vergleichsbeispiel 5

85

Die Ergebnisse von Messungen, die in der gleichen Weise wie in Beispiel 10 durchgeführt wurden, außer daß weder Natriumbisulfit noch Hydrochinon zugemischt wurden, sind in Tabelle 1 gezeigt.

90

#### Vergleichsbeispiel 6

Die Ergebnisse von Messungen, die in der gleichen Weise wie in Beispiel 10 durchgeführt wurden, außer daß



mit Natriumbisulfit allein vermischt wurde, sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel 7

Die Ergebnisse von Messungen, die in der gleichen Weise wie in Beispiel 11 durchgeführt wurden, außer daß weder Natriumbisulfit noch Hydrochinonmethylether zugemischt wurden, sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Vergleichsbeispiel 8

Die Ergebnisse von Messungen, die in der gleichen Weise wie in Beispiel 11 durchgeführt wurden, außer daß mit Natriumbisulfit allein vermischt wurde, sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Reduzierendes Material Art	Menge (Gew.-%)	Radikalscavanger Art	Menge (Gew.-%)	RMG	Wasserl. Komp.	Aufn.	
Beispiel								
1	S.B.	0,5	Hyd.	0,3	25	2,8	59	20
2	S.B.	0,5	Hyd.	0,3	26	2,7	58	
3	S.B.	0,5	Hyd.	0,5	55	2,7	58	
4	S.B.	0,5	Hyd.	0,1	23	3,8	57	
5	S.B.	0,5	H.M.	0,3	28	2,9	59	
6	A.A.	0,5	Thi.	0,3	35	3,7	57	25
7	S.B.	0,5	Pyr.	0,3	26	3,5	57	
8	A.A.	0,5	H.M.	0,3	42	3,5	61	
9	A.A.	0,5	H.M.	0,3	38	3,2	62	
10	S.B.	0,5	Hyd.	0,3	88	4,3	59	30
11	S.B.	0,5	H.M.	0,3	58	3,8	57	
12	S.B.	0,5	H.M.	0,3	35	2,9	59	
Vergleichsbeispiel								
1	keines	—	keiner	—	1230	8,2	57	
2	S.B.	0,5	keiner	—	23	15,3	51	35
3	keines	—	keiner	—	1680	7,8	61	
4	A.A.	0,5	keiner	—	40	14,5	53	
5	keines	—	keiner	—	1750	10,8	59	
6	S.B.	0,5	keiner	—	90	17,5	52	
7	keines	—	keiner	—	1820	9,8	58	40
8	S.B.	0,5	keiner	—	42	16,7	52	
Bemerkungen								
RMG: Restmonomergehalt (ppm)								
wasserl. Komp.: Gehalt an wasserlöslichen Komponenten (%)								45
Aufn.: Wasseraufnahme (g/g)								
S.B.: Natriumbisulfit								
Hyd.: Hydrochinon								
H.M.: Hydrochinonmethylether								
A.A.: Ascorbinsäure								
Thi.: Thioharnstoff								50
Pyr.: Pyrogallol								

Wie es aus Tabelle 1 ersichtlich ist, ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, wasseraufnehmende Harzzusammensetzungen herzustellen, bei denen der Restmonomergehalt und der Gehalt an wasserlöslichen Komponenten sehr gering ist, und die somit sehr sicher sind.

Da die oben aufgeführten Wirkungen erhalten werden können, sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wasseraufnehmenden Harzzusammensetzungen für verschiedene industrielle Zwecke vorteilhaft, z. B. bei einer Verwendung im Kontakt mit der menschlichen Haut, z. B. wasseraufnehmende Tücher und Sanitärmaterialien (Wegwerfwindeln für Kinder und Erwachsene, Verbandmaterial, Bandagen, Inkontinenzwatte, Papierhandtücher usw.), bei Verwendungszwecken mit der Möglichkeit des Kontaktes mit Lebensmitteln, wie Mittel zum Frischhalten von Früchten und Gemüse und Mittel zur Tropfenaufnahme von Fleisch und Meeresfrüchten, Mittel zum Erhalt von Wasser in Pflanzen und Erde, Mittel zur Verfestigung von Schlamm und Antibeschlagmittel für den Innenausbau und für Wandmaterialien.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasseraufnehmender Harze mit verringertem Gehalt an Restmonomer und

wasserlöslichen Komponenten, **gekennzeichnet durch** den Schritt der Zugabe eines reduzierenden Materials und eines Radikalscavangers in irgendeiner Stufe des Trocknens oder der Pulverisierung nach der Polymerisation zu einem wasseraufnehmenden Harz, das durch Polymerisation eines wasserlöslichen Monomers mit Polysaccharid und/oder einem Vernetzungsmittel erhalten wurde.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das reduzierende Material zumindest eine Verbindung ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Sulfiten, Bisulfiten, Eisen(II)-salzen, Ascorbinsäure, Aminen und reduzierendem Zucker besteht.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des reduzierenden Materials 0,001 bis 5% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des polymerisierbaren Monomers und des Vernetzungsmittels.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Radikalscavangers 0,001 bis 5% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des polymerisierbaren Monomers und des Vernetzungsmittels.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis zwischen dem reduzierenden Material und dem Radikalscavanger auf das Gewicht bezogen 1 : 0,01 bis 3 beträgt.

6. Wasseraufnehmende Harzzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellt wurde und 500 ppm oder weniger an Restmonomer und 7 Gew.-% oder weniger an wasserlöslichen Komponenten enthält.